

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 44.488

N° 1.464.999

Classification internationale : C 11 d // D 06 1

Agents éclaircissants optiques. (Invention : Horst HARNISCH et Roderich RAUE.)

Société dite : FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT résidant en République Fédérale d'Allemagne.

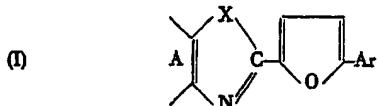
Demandé le 31 décembre 1965, à 13^h 24^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 28 novembre 1966.

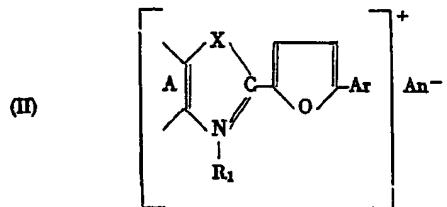
(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 1 du 6 janvier 1967.)

(2 demandes de brevets déposées en République Fédérale d'Allemagne les 31 décembre 1964, sous le n° F 44.856, et 4 août 1965, sous le n° F 46.812, au nom de la demanderesse.)

On a trouvé que des composés fluorescents et pratiquement incolores de formule :



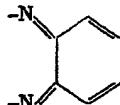
dans laquelle A représente les membres restants d'un système nucléaire aromatique condensé de la manière indiquée avec le noyau hétérocyclique et X de l'oxygène ou le groupe $\begin{smallmatrix} R \\ | \\ -N- \end{smallmatrix}$, R étant de l'hydrogène ou un groupe alcoyle, alcényle, cycloalcoyle ou aralcoyle éventuellement substitué par exemple par un halogène ou un cyano, tandis que Ar représente un reste aromatique, ainsi que les produits de quaternation de ces composés qui correspondent à la formule :



dans laquelle A, X et Ar possèdent la signification donnée ci-dessus, tandis que R₁ représente un reste alcoyle, alcényle, cycloalcoyle ou aralcoyle éventuellement substitué par exemple par de l'halogène ou un alcoxy et que An⁻ représente un anion, convenient avec un succès remarquable comme agents éclaircissants optiques.

Les noyaux aromatiques et hétérocycliques contenus dans les formules générales I et II peuvent contenir des substituants à l'exception du groupe nitré, par exemple des restes alcoyle, cycloalcoyle, aralcoyle ou aryle, de l'halogène, des groupes cyano,

hydroxy, alcoxy, aralcoxy ou aryloxy, des groupes carboxyle, qui peuvent aussi être estérifiés, ou des groupes carbonamide ou sulfonamide qui peuvent aussi être substitués par des restes alcoyle, aralcoyle ou aryle, en outre des groupes alcoyl-sulfonyle ou arylsulfonyle, des groupes acyloxy ou carbamoyloxy et les restes -NHCO-alcoyle, -NHCO-aryle, -NHCONH-alcoyle, -NHCONH-aryle, -NHY ou -N⁺Z, Y représentant un reste hétérocyclique, par exemple le reste 1,3,5-triazinyle, tandis que Z représente les membres restants d'un noyau hétérocyclique, par exemple le groupement :



Les composés répondant aux formules I et II citées conviennent pour l'éclaircissement des matières fibreuses naturelles de laine et cellulose et en particulier pour l'éclaircissement de fibres, feuilles, films ou masses de provenance synthétique, par exemple en esters cellulosiques, polyamides, polyuréthanes, polyesters, chlorure de polyvinyle, acétate de polyvinyle et polystyrène, spécialement toutefois — ceci étant vrai surtout pour les produits de quaternation de formule II — pour l'éclaircissement d'articles en polymères contenant de l'acrylonitrile.

Les composés de formule I à utiliser comme agents éclaircissants optiques sont obtenables par divers procédés. Un de ces procédés consiste à condenser des acides furane-2-carboxyliques portant en position 5 un reste aryle éventuellement substitué, ou leurs dérivés fonctionnels, par exemple leurs esters ou chlorures d'acide, au besoin en présence de solvants organiques inertes tels que dichlorobenzène, trichlorobenzène, xylène, p-cy-

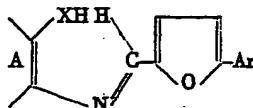
mène, diméthylformamide, propylène glycol, éther monoéthylique d'éthylène glycol ou éther diéthylique de diéthylène glycol, avec des arylamines primaires qui présentent en position voisine du groupe aminé un groupe hydroxyle ou un groupe aminé portant au moins un atome d'hydrogène, avantageusement en présence de catalyseurs par exemple d'acide borique, de chlorure de zinc, d'acide polyphosphorique et d'acide p-tolène-sulfonique.

Comme acides furane - 2 - carboxyliques on citera par exemple : acide 5 - phényl - furane - 2 - carboxylique, acide 5 - (4' - chlorophényl) - furane - 2 - carboxylique, acide 5 - (4' - bromophényl) - furane - 2 - carboxylique, acide 5 - (2', 4' - dichlorophényl) - furane - 2 - carboxylique, acide 5 - (3', 4' - dichlorophényl) - furane - 2 - carboxylique, acide 5 - (4' - méthylphényl) - furane - 2 - carboxylique, acide 5 - (4' - éthylphényl) - furane - 2 - carboxylique, acide 5 - (4' - méthoxyphényl) - furane - 2 - carboxylique, acide 5 - (4' - acétoxyphényl) - furane - 2 - carboxylique, acide 5 - (4' - diphenyl) - furane - 2 - carboxylique, acide 5 - (3' - cyanophényl) - furane - 2 - carboxylique, acide 5 - (4' - cyanophényl) - furane - 2 - carboxylique, acide 5 - (4' - méthylsulfonylphényl) - furane - 2 - carboxylique et acide 5 - (4' - acétaminophényl) - furane - 2 - carboxylique. Les acides 5 - aryl - furane - 2 - carboxyliques sont obtenus par réaction d'arylaminés diazotées avec l'acide furane-2 - carboxylique en présence de chlorure de cuivre (II) suivant C.A. 48, 1935 (1954).

Comme arylaminés primaires appropriées on mentionnera à titre d'exemple : 1,2 - phénylène diamine, 1,2 - diamino - 3 - chloro - benzène, 1,2 - diamino - 4 - méthylbenzène, 1,2 - diamino - 4 - méthoxybenzène, 1,2 - naphtylène diamine, 1 - amino - 2 - méthylaminobenzène, 1 - amino - 2 - éthylaminobenzène, 1 - amino - 2 - (β - cyanéthylamino) - benzène, 1 - amino - 2 - (β - chloréthylamino) - benzène, 1 - amino - 2 - benzyl - amino - benzène, 1 - amino - 2 - méthylamino - 5 - méthylbenzène, 1 - amino - 2 - hydroxybenzène, 1 - amino - 2 - hydroxy - 4 - méthylbenzène, 1 - amino - 2 - hydroxy - 5 - méthylbenzène, 1 - amino - 2 - hydroxy - 5 - méthoxybenzène, 1 - amino - 2 - hydroxy - 3,5 - diméthylbenzène, 1 - amino - 2 - hydroxy - 5 - t - butylbenzène, 1 - amino - 2 - hydroxy - 5 - chlorobenzène, 1 - amino - 2 - hydroxy - 3,5 - dichlorobenzène, 1 - amino - 2 - hydroxynaphthalène et 2 - amino - 3 - hydroxynaphthalène.

Un autre procédé de préparation des composés de formule I consiste à condenser des furane-2-aldehydes portant en position 5 un reste aryle éventuellement substitué, avec des arylaminés primaires qui présentent en position voisine du groupe aminé un groupe hydroxyle ou un groupe aminé portant au moins un atome d'hydrogène, pour avoir des azométhines de formule :

(III)



dans laquelle A, Ar et X ont la signification donnée au début, puis en convertissant ces dernières en composés de benzimidazol ou de benzoxazol de formule I.

Comme furane - 2 - aldéhydes on citera par exemple :

- 5 - phényl - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (4' - chlorophényl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (4' - bromophényl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (2', 4' - dichlorophényl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (3', 4' - dichlorophényl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (4' - méthylphényl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (4' - éthylphényl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (4' - méthoxyphényl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (4' - acétoxyphényl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (4' - diphenyl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (3' - cyanophényl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (4' - cyanophényl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (4' - méthylsulfonylphényl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (4' - carboxyphényl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (4' - carbométhoxyphényl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (4' - carbéthoxyphényl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (4' - carhamoylphényl) - furane - 2 - aldéhyde;
- 5 - (4' - acétaminophényl) - furane - 2 - aldéhyde;

et

- 5 - (4' - aminosulfonylphényl) - furane - 2 - aldéhyde.

Les 5 - arylfurane - 2 - aldéhydes sont obtenables par réaction d'arylaminés diazotées avec la furane - 2 - aldéhyde en présence de chlorure de cuivre (II) suivant C.A. 48, 1935 (1954); on prépare les alcoxy- et acylaminophényl - furane - 2 - aldéhydes à partir des composés nitrés correspondants par des méthodes connues.

Comme arylaminés primaires on envisage les composés qui dans ce qui précède sont réputés convenir pour la réaction avec les acides 5 - arylfurane - 2 - carboxyliques, en outre les composés comme le 1 - amino - 2 - hydroxy - 5 - carboxybenzène ou le 1 - amino - 2 - méthylamino - 5 - carbométhoxybenzène.

La condensation des 5 - aryl - furane - 2 - aldéhydes avec les arylaminés primaires en azométhines de formule III se fait avantageusement à une température entre 30 et 200 °C, de préférence à 60-120 °C; en général, il se recommande d'effectuer la condensation dans un solvant ou dans un diluant comme le méthanol, l'éthanol, l'acétone, l'acétonitrile, l'acide acétique glacial, l'ester acétique, le dioxane, le tétrahydrofurane, la diméthylformamide, le benzène, le toluène, le xylène, le chlorobenzène, l'o-dichlo-

robenzène, le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone.

La conversion des azométhines de formule III en les composés correspondants de benzimidazol ou de benzoxazol de formule I se fait par des méthodes connues en soi avec des agents oxydants. On peut par exemple obtenir les composés de benzimidazol par oxydation avec du nitrobenzène à température élevée, de préférence à la température d'ébullition, ou avec de l'acétate de cuivre (II) dans du méthanol (Ann. 575, 162 [1953]), tandis que l'on peut obtenir les composés de benzoxazol par oxydation avec du tétracétate de plomb dans de l'acide acétique glacial ou du benzène (J. Chem. Soc. 1949, 2971) ou avec du chloranil dans du xylène (J. Chem. Soc. 1950, 1722). D'autres agents oxydants appropriés sont par exemple l'oxygène, le dioxyde de manganèse, le chlorure de sulfuryle, le peroxyde de benzoyle, la N - bromo-succinimide ainsi que l'hypochlorite de sodium, et d'autres solvants dont par exemple l'acétone, l'alcool, le dioxane, le tétrahydrofurane, la diméthylformamide, le toluène, le chlorobenzène, l'o-dichlorobenzène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

Les composés de formule II donnée au début sont obtenus par traitement des composés de formule I avec des agents de quaternation, par exemple avec du sulfate de diméthyle, du sulfate de diéthyle, de l'iodure de méthyle, du chlorure d'éthyle, du bromure de butyle, du bromure d'allyle, du chlorure de benzyle, du chlorure de 4 - méthoxybenzyle, du chlorure de 4 - chlorobenzyle, du p - toluène - sulfonate de méthyle et du p - toluène - sulfonate d'éthyle, avantageusement en présence de solvants organiques inertes tels que dioxane, acétone, chloroforme, chlorobenzène, dichlorobenzène, toluène et xylène.

Les composés de formules I et II peuvent être également préparés à partir de 5 - aryl - furane - 2 - aldéhydes et d'arylamines primaires appropriées quand un des composants ou les deux composants portent un groupe nitré, à la condition que les groupes nitrés dans les composés de benzimidazol ou benzoxazol obtenus, ou dans leurs produits de quaternation, soient réduits en groupes aminés; il se recommande à cette occasion d'acyler ensuite les groupes aminés. Comme 5 - aryl - furane - 2 - aldéhydes portant des groupes nitrés et comme arylamines primaires portant des groupes nitrés on mentionnera à cet effet par exemple : 5 - (4' - nitrophényl) - furane - 2 - aldéhyde, 1,2 - diamino - 4 - nitrobenzène et 1 - amino - 2 - hydroxy - 5 - nitrobenzène.

Les composés de benzimidazol de formule I dans laquelle X représente $\begin{array}{c} R \\ | \\ -N- \end{array}$, R représentant un groupe alcoyle, alcényle, cycloalcoyle ou aralcoyle éventuellement substitué, sont préparés à partir des composés de benzimidazol de formule I dans laquelle X

représente $-NH-$, quand on fait réagir ces composés de benzimidazol avec des agents d'acroylation comme le sulfate de diméthyle, le sulfate de diéthyle, l'iodure de méthyle, le chlorure d'éthyle, le bromure de butyle, le bromure d'allyle, le chlorure de benzyle, le chlorure de 4 - méthoxybenzyle, le chlorure de 4 - chlorobenzyle, le p-tolue - sulfonate de méthyle et le p-tolue - sulfonate d'éthyle et que l'on traite ensuite les produits de réaction avec des composés à réaction basique, par exemple avec de l'hydroxyde de sodium, du carbonate de sodium ou du carbonate de potassium. Si l'on utilise comme agents d'acroylation des composés du genre de l'oxyde d'éthylène ou de l'acrylonitrile, il est avantageux d'effectuer la réaction en présence de catalyseurs basiques comme la triéthylamine, le N,N,N' - N' - tétraméthyl - 1,2 - diaminoéthane, le N,N,N', N', tétraméthyl - 1,2 - diaminobutane, le 1,4 - diaza - bicyclo (2,2,2) octane et la tétraméthylguanidine.

Les agents éclaircissants optiques de la présente invention sont utilisables de la manière courante, par exemple sous forme de solutions dans de l'eau ou dans des solvants organiques ou sous forme de dispersions aqueuses, en pouvant employer comme agents dispersants entre autres des oléyl-polyglycol - éthers ou des produits de condensation d'acides naphthalène - sulfoniques et de formaldéhyde. Les agents éclaircissants sont utilisables aussi conjointement avec des agents de lavage. En outre, on peut les ajouter aux masses de filage et de coulée qui servent à la préparation de fibres synthétiques, fils, feuilles et autres articles.

Les agents éclaircissants optiques de la présente invention sont très vigoureux; ils sont en outre stables à la lumière et stables aussi envers les bains de blanchiment contenant des chlorites. Les composés de benzimidazol et de benzoxazol déjà proposés depuis longtemps comme agents éclaircissants ne possèdent pas dans une même mesure ces propriétés avantageuses.

Les parties mentionnées dans les exemples qui suivent sont exprimées en poids.

Exemple 1. — Des fibres de polyacrylonitrile sont introduites pour un rapport de bain de 1 : 40 dans un bain aqueux qui contient par litre 1 g d'un paraffine-sulfonate tensioactif commercial, 0,75 g d'acide formique et 0,125 g de 2 - (benzimidazolyl - (2') - 5 - (4' - chlorophényl) - furane comme agent éclaircissant optique. On porte le bain de traitement de vingt à trente minutes à l'ébullition et on rince durant trente à soixante minutes à cette température. Pour finir on rince les fibres de polyacrylonitrile et on les sèche. Elles présentent un effet éclaircissant excellent.

Le 2 - (benzimidazolyl - (2') - 5 - (4' - chlorophényl) - furane utilisé est préparé de la manière suivante :

On mélange intimement 22,3 parties d'acide 5 - (4' - chlоро - phénol) - furane - 2 - carboxylique,

38 parties de 1,2 - phényle diamine et 0,5 partie d'acide borique, on fond le mélange dans un courant d'azote et on agite durant quarante-cinq minutes à 215-220 °C, de cette manière une partie de l'eau formée étant séparée par distillation et une partie de la 1,2 - phényle diamine se sublimant. Ensuite, on refroidit la masse fondue dans le courant d'azote à 90 °C et on l'agit avec 220 parties d'acide chlorhydrique à 12 %; on sépare par filtration le produit de réaction resté non dissous, puis on le lave quatre fois avec chaque fois 40 parties d'acide chlorhydrique à 12 % ensuite avec 30 parties d'eau ainsi qu'avec 120 parties d'ammoniaque à 10 % et finalement encore avec 100 parties d'eau. Après cela on sèche le résidu sous vide à 80 °C. On obtient 23 parties de 2 - (benzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - chlorophényl) - furane (point de fusion après cristallisation à partir de chlorobenzène : 259-261 °C).

On obtient de même des effets d'éclaircissement excellents quand on utilise comme agents éclaircissants au lieu du 2 - (benzimidazolyl) - (2') - 5 - (4' - chlorophényl) - furane un des composés suivants de formule I obtenables de manière analogue : 2 - (1' - β -cyanéthylbenzimidazolyl - (2')) - 4 - (4' - chlorophényl) - furane (point de fusion : 185-186 °C), 2 - (5' - méthylbenzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - chlorophényl) - furane (point de fusion : 218 - 220 °C) et 2 - (1', 5' - diméthylbenzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - chlorophényl) - furane (point de fusion : 186-187 °C).

Exemple 2. — On introduit des fibres de polyacrylonitrile pour un rapport de bain 1 : 40 dans un bain aqueux qui contient par litre 1 g d'acide oxalique, 1 g de chlorite de sodium ainsi que 0,125 g de méthosulfate de 5 - (4' - chlorophényl) - furane - 2 - (1', 3' - diméthylbenzimidazolium - (2')) - comme agent éclaircissant. On porte le bain à l'ébullition en l'espace de vingt minutes et on reste à cette température pendant quarante-cinq à soixante minutes. Puis on rince les fibres de polyacrylonitrile et on les sèche. Les fibres sont alors éclaircies d'une manière remarquable.

L'agent éclaircissant employé est obtenu comme suit :

29 parties de 2 - (benzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - chlorophényl) - furane, dont la préparation est décrite à l'exemple 1, sont dissoutes dans 770 parties de chlorobenzène bouillant tout en agitant et avec refroidissement à reflux, on ajoute à la solution 4 parties d'oxyde de magnésium pulvérisé ainsi que goutte à goutte 26 parties de sulfate de diméthyle, puis on agite encore pendant cinq heures avec réfrigération à reflux. Ensuite on refroidit le mélange de réaction; on filtre avec succion le sel quaternaire déposé, on le lave plusieurs fois avec du chlorobenzène et ensuite avec de l'essence, puis on sèche sous vide à 70 °C et on effectue une recristallisation à partir d'eau avec addition d'acide chlorhydrique et d'éthanol. On obtient 18 parties de méthosulfate

de 5 - (4' - chlorophényl) - furane - 2 - (1' - 3' - diméthylbenzimidazolium - (2')).

On obtient de même des effets éclaircissants remarquables lorsqu'au lieu de l'agent éclaircissant décrit ci-dessus on utilise un des produits de quaternation suivants de formule II, préparés de manière analogue : méthosulfate de 5 - (4' - méthoxy - phényl) - furane - 2 - (1', 3' - diméthylbenzimidazolium - (2')), chlorure de 5 - (3', 4' - dichlorophényl) - furane 2 - (1' - méthyl - 3' - éthylbenzimidazolium - (2')), chlorure de 5 - (4' - chlorophényl) - furane - 2 - (1', 3' - 5' - triméthylbenzimidazolium - (2')), méthosulfate de 5 - (4' - méthylphényl) - furane - 2 - (1', 3', 5' - triméthylbenzimidazolium - (2')) et chlorure de 5 - (4' - méthoxyphényl) - furane - 2 - (1', 3' - diméthyl - 5' - chlorobenzimidazolium - (2')).

Exemple 3. — On introduit des fibres de polyacrylonitrile pour un rapport de bain de 1 : 30 dans un bain aqueux qui contient par litre 1 g d'un paraffine-sulfonate tensioactif commercial, 0,75 g d'acide formique et 0,125 g de 2 - (benzoxazolyl - (2')) - 5 - (4' - chlorophényl) - furane comme agent éclaircissant optique. Le bain de traitement est chauffé en vingt à trente minutes à l'ébullition et on le maintient pendant trente à soixante minutes à cette température. Pour finir on rince les fibres de polyacrylonitrile et on les sèche. Elles montrent un effet éclaircissant marqué.

Le 2 - (benzoxazolyl - (2')) - (4' - chlorophényl) - furane employé est obtenu de la manière suivante :

On mélange intimement 22,3 parties d'acide 5 - (4' - chlorophényl) - furane - 2 - carboxylique, 33 parties de 2 - aminophénol et 0,5 partie d'acide borique; on fond le mélange dans un courant d'azote et on agite pendant quarante-cinq minutes à 240-250 °C. Ensuite, on refroidit la masse fondue dans le courant d'azote à 150 °C et on y ajoute tout en agitant 100 parties de diméthylformamide ainsi que 1 000 parties d'eau. On filtre le précipité obtenu, on agite pour séparer le 2 - aminophénol en excès avec 200 parties d'acide chlorhydrique à 12 %, après cela on filtre de nouveau et on lave tout d'abord quatre fois avec chaque fois 40 parties d'acide chlorhydrique à 12 %, ensuite avec de l'eau, puis avec de l'ammoniaque à 10 % et pour terminer de nouveau avec de l'eau. Après séchage sous vide à 50 °C on obtient 16 parties de 2 - (benzoxazolyl - (2')) - 5 - (4' - chlorophényl) - furane qui, après deux recristallisations à partir d'alcool, fond à 166-167 °C.

On obtient de même des effets d'éclaircissement marqués quand au lieu de 2 - (benzoxazolyl - (2')) - 5 - (4' - chlorophényl) - furane on utilise comme agent éclaircissant le 2 - (5' - méthylbenzoxazolyl - (2')) - 5 - (4' - méthylphényl) - furane obtenable de manière analogue (point de fusion : 136-138 °C) ou le 2 - (5' - méthylbenzoxazolyl - (2')) 5 - (4' - méthylsulfonylphényl) - furane (point de fusion : 224,5-225 °C).

Exemple 4. — On introduit des fibres de polyacry-

lonitrile pour un rapport de bain de 1 : 40 dans un bain aqueux qui contient par litre 1 g d'acide oxalique, 1 g de chlorite de sodium ainsi que 0,1 g de méthosulfate de 5 - (3', 4' - dichlorophényl) - furane - 2 - (1' - 3' - diméthyl - benzimidazolium - (2')) comme agent éclaircissant. On chauffe le bain en vingt minutes à l'ébullition et on reste à cette température pendant cinquante minutes. Puis on rince les fibres de polyacrylonitrile et on les sèche. Les fibres sont alors éclaircies de manière remarquable.

L'agent éclaircissant cité est obtenu comme suit :

On chauffe à 240 °C tout en agitant avec un faible courant d'azote 25,7 parties d'acide 5 - (3', 4' - dichlorophényl) - furane - 2 - carboxylique fondant à 228-230 °C et 12,5 parties de 1 - amino - 2 - méthylamino - benzène en présence de 0,5 partie d'acide borique et — tout en chassant en même temps l'eau partiellement par distillation — on agite encore pendant quarante-cinq minutes à cette température dans le courant d'azote. Puis on refroidit le mélange de réaction tout en agitant dans le courant d'azote d'abord à 170 °C, on ajoute 80 parties de diméthylformamide, puis on refroidit tout en agitant jusqu'à la température ordinaire. On filtre le précipité formé, on le lave avec du méthanol froid et on le sèche à 80 °C sous vide. Des 19 parties ainsi obtenues de 2 - (1' - méthylbenzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - 4' - dichlorophényl) - furane fondant à 196,5 - 198 °C on dissout 10 parties dans 100 parties de dioxane tout en chauffant; on ajoute à la solution bouillante avec réfrigération à reflux et agitation goutte à goutte 4,5 parties de sulfate de diméthyle, on agite encore pendant trente minutes à l'ébullition avec réfrigération à reflux puis on refroidit. On filtre le précipité formé, on le lave à l'ester acétique et on le sèche sous vide à 80 °C. On obtient 15 parties de l'agent éclaircissant cité plus haut, point de fusion 205-209 °C (à partir d'eau).

On atteint des éclaircissements aussi remarquables sur des fibres de polyacrylonitrile quand au lieu de l'agent éclaircissant précité on utilise les composés qui ont été obtenus de la manière suivante :

a. On chauffe 10 parties de 2 - (1' - méthyl - benzimidazolyl - (2')) - 5 - (3', 4' - dichlorophényl) - furane avec 40 parties de chlorure de benzyle pendant trente minutes à 130 °C tout en agitant et avec réfrigération à reflux; on refroidit ensuite le mélange de réaction et on filtre le précipité formé, on le lave avec de l'ester acétique et on le sèche à 80 °C sous vide. Le rendement s'élève à 9 parties, point de fusion 209-211 °C;

b. On chauffe à l'ébullition à reflux pendant trois heures, 10 parties de 2 - (1' - méthyl - benzimidazolyl - (2')) - 5 - (3' - 4' - dichlorophényl) - furane avec 8 parties de 4 - toluène - sulfonate d'éthyle dans 50 parties de 1,2 - dichlorobenzène, puis on refroidit; on filtre le précipité formé, on le lave avec du ben-

zène et on le sèche à 80 °C sous vide. Le rendement s'élève à 14 parties point de fusion 234-235 °C.

c. On chauffe 10 parties de 2 - (1' - méthyl - benzimidazolyl - (2')) - 5 - (3', 4' - dichlorophényl) - furane avec 4,5 parties de bromure de n-butyle dans 50 parties de chlorobenzène dans un récipient de réaction fermé pendant quatre heures à 150-160 °C et on refroidit ensuite; on filtre le précipité formé, on le lave avec du benzène et on le sèche à 80 °C sous vide. Le rendement s'élève à 8 parties, point de fusion 252-256 °C.

d. On chauffe 10 parties de 2 - (1' - méthyl - benzimidazolyl - (2')) - 5 - (3', 4' - dichlorophényl) - furane avec 5 parties de bromure d'allyle dans 50 parties de chlorobenzène dans un récipient de réaction fermé pendant quatre heures à 150-160 °C puis on refroidit; on filtre le précipité formé, on le lave avec du benzène et on le sèche à 80 °C sous vide. Le rendement s'élève à 7,5 parties, point de fusion 255-257 °C.

Exemple 5. — Des fibres de polyester préparées à partir d'acide téréphthalique et de glycol sont introduites pour un rapport de bain de 1 : 40 dans un bain aqueux qui contient par litre 1 g d'oléyl-sulfate de sodium, 0,75 g d'acide formique et 0,1 g de 2 - (5' - méthyl - benzoxazolyl - (2')) - 5 - (3' - 4' - dichlorophényl) - furane comme agent éclaircissant. On porte alors le bain à l'ébullition et on maintient celui-ci pendant cinquante minutes à cette température. Après rinçage et séchage, les fibres de polyester montrent un éclaircissement excellent.

L'agent éclaircissant employé est obtenu comme suit :

On chauffe 25,7 parties d'acide 5 - (3', 4' - dichlorophényl) - furane - 2 - carboxylique, point de fusion 228-230 °C, 15 parties de 1 - amino - 2 - hydroxy - 5 - méthylbenzène et 0,5 partie d'acide borique dans un faible courant d'azote tout en agitant à 250 °C et — tout en éliminant simultanément l'eau en partie par distillation — on agite durant quarante-cinq minutes à cette température dans un courant d'azote. Puis on refroidit le mélange de réaction tout en agitant dans un courant d'azote à 170 °C et on ajoute tout en agitant 80 parties de diméthylformamide; à 90 °C on ajoute alors encore 100 parties de méthanol. Après plusieurs heures d'agitation à la température ordinaire, on filtre le précipité cristallin formé, on le lave avec du méthanol froid et on le sèche à 80 °C sous vide. Le rendement s'élève à 21 parties, point de fusion 165-167 °C (à partir d'un mélange-alcool diméthylformamide).

On obtient un effet éclaircissant tout aussi bon sur des fibres polyester quand on utilise comme agent éclaircissant au lieu du composé mentionné ci-dessus le 2-(5'-méthyl-benzoxazolyl-(2'))-5-(4'-methylsulfonylphényl)-furane, point de fusion 224-225 °C, obtenable de manière analogue à partir d'acide 5 - (4' - méthylsulfonylphényl) - furane - 2 -

carboxylique et de 1 - amino - 2 - hydroxy - 5 - méthylbenzène.

L'agent éclaircissant employé est aussi obtenu comme suit :

On chauffe à l'ébullition à reflux pendant quinze minutes 24,1 parties de 5-(3',4'-dichlorophényl)-furane-2-aldehyde, point de fusion 136-137 °C, avec 12,3 parties de 1-amino-2-hydroxy-5-méthylbenzène dans 100 parties d'éthanol. On refroidit alors le mélange de réaction, on filtre ensuite le précipité cristallin, on le lave avec du méthanol froid et on le séche sous vide. Des 30,5 parties d'azométhine ainsi obtenues (point de fusion : 158-159 °C) on chauffe ensuite 10 parties avec 7,2 parties de chloranile dans 50 parties de xylène durant six heures à l'ébullition à reflux. On refroidit le mélange de réaction, on filtre le précipité cristallin, on le lave avec du méthanol froid et on le séche sous vide à 80 °C. On obtient 9,2 parties de 2-(5'-méthyl-benzoxazolyl-(2'))-5-(3',4'-dichlorophényl)-furane, point de fusion 166-167 °C (après deux recristallisations à partir d'alcool).

Exemple 6. — On traite des fibres de polyamide d'epsilon-caprolactame pour un rapport de bain de 1 : 30 à 60 °C pendant trente minutes dans un bain qui contient par litre 1 g d'oléyl-sulfate de sodium de 0,165 g de 2-(5'-méthyl-benzoxazolyl-(2'))-5-(4'-méthylphényl)-furane comme agent éclaircissant. Après rinçage et séchage, les fibres de polyamide traitées présentent un bon effet éclaircissant.

L'agent éclaircissant employé est préparé en condensant 20,2 parties d'acide 5-(4'-méthylphényl)-furane-2-carboxylique, point de fusion 175-177 °C, avec 30 parties de 1-amino-2-hydroxy-5-méthylbenzène en présence de 0,5 partie d'acide borique dans les conditions indiquées à l'exemple 3 pour la préparation du 2-(benzoxazolyl-(2'))-5-(4'-chlorophényl)-furane, puis en le traitant. Le rendement s'élève à 17 parties, point de fusion 136-138 °C (à partir d'alcool).

Exemple 7. — A partir de 10 parties de polyacrylonitrile, de 80 parties de diméthylformamide et de 10 parties d'un des agents éclaircissants de formule II décrits aux exemples 2 et 4 on prépare une solution stock; celle-ci est ajoutée à une solution de filage courante de polyacrylonitrile en une quantité telle que la concentration de l'agent éclaircissant dans la matière de polyacrylonitrile filée soit de 0,25 % en poids. La solution de filage est alors filée de la manière ordinaire et la matière fibreuse formée est blanchie dans un bain contenant du chlorite de sodium. L'effet éclaircissant ainsi obtenu est remarquable.

Exemple 8. — On introduit des fibres de polyacrylonitrile pour un rapport de bain de 1 : 40 dans un bain aqueux qui contient par litre 1 g d'un oléylpolyglycol-éther tensioactif du commerce, 1 g d'acide oxalique, 1 g de chlorite de sodium ainsi

que 0,10 g de 2-(1'-β-cyanéthyl-benzimidazolyl-(2')) - 5 - (4' - chlorophényl) - furane comme agent éclaircissant optique. On chauffe le bain à l'ébullition en vingt minutes et on le maintient une heure à cette température. Puis on rince les fibres de polyacrylonitrile et on les séche. Elles présentent une blancheur très grande.

L'agent éclaircissant employé est obtenu comme suit :

On chauffe à l'ébullition en une heure tout en agitant 9 parties de 2 - (benzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - chlorophényl) - furane, dont la préparation a été décrite à l'exemple 1, avec 60 parties d'acrylonitrile et 6 parties de N,N,N',N'-tétraméthyl-1,2-diaminoéthane, puis on reste pendant environ vingt heures tout en agitant à la température d'ébullition à reflux. Après cela on refroidit le mélange de réaction à 5 °C, on filtre le précipité formé, on le lave avec en tout 30 parties d'éthanol et on le séche à 60 °C sous vide. On obtient 8,6 parties de 2-(1'-β-cyanoéthylbenzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - chlorophényl)-furane, dont le point de fusion après recristallisation à partir de toluène est de 185-186 °C.

Exemple 9. — Des fibres de polyacrylonitrile sont traitées de la manière indiquée à l'exemple 1 ou 8, avec comme différence cependant qu'on utilise comme agent éclaircissant au lieu des composés de benzimidazol de formule I qui y sont cités, un des composés suivants a à e :

a. 2 - (1' - méthyl - benzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - carbométhoxyphényl) - furane, point de fusion 198,5-201,5 °C;

b. 2 - (1' - méthyl - benzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - carbéthoxyphényl) - furane, point de fusion 167-168,5 °C;

c. 2 - (1' - méthyl - benzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - chlorophényl)-furane, point de fusion 200-201,5 °C;

d. 2 - (1',5' - diméthyl - benzimidazolyl - (2')) - 5 - (3',4' - dichlorophényl)-furane, point de fusion 192 °C et

e. 2 - (1',5' - diméthyl - benzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - méthylsulfonyl - phényl) - furane, point de fusion 238-240 °C.

On obtient alors aussi un excellent effet d'éclaircissement.

Le composé a a été préparé comme suit :

On chauffe à l'ébullition à reflux durant dix minutes, 46 parties de 5-(4'-carbométhoxyphényl)-furane - 2 - aldehyde, point de fusion 148-150 °C, avec 24,5 parties de 1-amino-2-méthylaminobenzène dans 200 parties d'alcool. Ensuite on ajoute 140 parties de nitrobenzène. On chasse alors l'alcool par distillation; la température est alors élevée jusqu'au point d'ébullition du nitrobenzène et le mélange est maintenu pendant environ trois minutes à cette température. Après cela on laisse le mélange refroidir lentement puis reposer pendant plusieurs

heures. Ensuite on filtre le précipité formé, on le lave avec du méthanol froid et on le séche à 80 °C sous vide. Le rendement en 2-(1'-méthyl-benzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - carbométhoxyphényle) - furane, point de fusion 198,5-201,5 °C (à partir d'un mélange alcool-diméthylformamide, est de 41,8 parties.

Les composés *b* à *e* sont obtenus de manière analogue à partir des aldéhydes et amines correspondantes.

Exemple 10. — On traite des fibres de polyacrylonitrile de la manière indiquée à l'exemple 2, mais on utilise toutefois comme agent éclaircissant, au lieu des composés de benzimidazol de formule II qui y sont cités, un des composés suivants *a* à *d* :

a. Méthosulfate de 5-(4'-carbométhoxyphényle)-furane - 2 - (1',3' - diméthyl - benzimidazolium - (2')), point de fusion 261,5-264,5 °C;

b. Méthosulfate de 5-(4'-carbométhoxyphényle)-furane - 2 - (1',3' - diméthyl - benzimidazolium - (2')), point de fusion 223-225 °C;

c. Méthosulfate de 5-(3',4'-dichlorophényle)-furane - 2 - (1',3',5' - triméthyl - benzimidazolium - (2')), point de fusion 164-166 °C et

d. Méthosulfate de 5 - (4' - méthylsulfonylphényle) - furane - 2 - (1',3',5' - triméthyl - benzimidazolium - (2')), point de fusion 223-226, 5 °C.

Les éclaircissements obtenus sont très bons.

Les composés *a* à *d* sont obtenus à partir des composés *a*, *b*, *d*, et *e* cités à l'exemple 9 par réaction avec du sulfate de diméthyle dans du dioxyne suivant les instructions de l'exemple 4.

Exemple 11. — On traite des fibres de polyamide suivant les indications de l'exemple 6, mais on emploie toutefois comme agent éclaircissant, au lieu du composé de benzoxazol de formule I qui y est utilisé, un des composés suivants :

a. 2 - (5' - méthyl - benzoxazolyl - (2')) - 5 - (4' - méthylsulfonylphényle) - furane, point de fusion 224,5-225,5 °C;

b. 2 - (5' - méthyl - benzoxazolyl - (2')) - 5 - (4' - acétaminophényle) - furane, point de fusion 255-256,5 °C.

On obtient de même ainsi de bons éclaircissements.

Le composé *a* est préparé de la manière suivante :

On chauffe à l'ébullition à reflux pendant quinze minutes 25 parties de 5-(4'-méthylsulfonylphényle)-furane - 2 - aldéhyde, point de fusion 157-158,5 °C, avec 12,3 parties de 1-amino-2-hydroxy-5-méthylbenzène dans 100 parties d'éthanol. On refroidit alors le mélange de réaction; on filtre le précipité cristallin, on le lave avec du méthanol froid et on le séche sous vide. Des 27,5 parties d'azométhine obtenues (point de fusion : 157-159 °C) on agite 25 parties avec 31 parties de tétracétate de plomb dans 120 parties d'acide acétique glacial pendant quinze minutes, et ainsi le mélange s'échauffe.

Après refroidissement on filtre le produit de réaction cristallin, on le lave avec du méthanol froid et on le séche à 80 °C sous vide. On obtient 20,5 parties de 2 - (5' - méthylbenzoxazolyl - (2')) - 5 - (4' - méthylsulfonylphényle)-furane, point de fusion 224,5-225,5 °C (à partir d'o-dichlorobenzène).

Le composé *b* est obtenu comme suit :

On chauffe à l'ébullition à reflux pendant dix minutes, 44 parties de 5-(4'-nitrophényle)-furane-2-aldéhyde, point de fusion 207-209 °C, avec 25 parties de 1 - amino - 2 - hydroxy - 5 - méthylbenzène dans 200 parties d'éthanol. Puis on refroidit le mélange de réaction et on filtre le cristallat précipité, on le lave avec du méthanol froid et on le séche sous vide. Des 56 parties d'azométhine obtenues, point de fusion 175-177 °C, on agite 32 parties avec 44 parties de tétracétate de plomb dans 160 parties d'acide acétique glacial pendant quinze minutes, et ainsi le mélange s'échauffe. Après refroidissement on filtre le produit de réaction cristallin, on le lave avec du méthanol froid et on le séche sous vide à 80 °C. On obtient 37 parties de 2 - (5' - méthylbenzoxazolyl - (2')) - 5 - (4' - nitrophényle) - furane, point de fusion 198-200 °C. On dissout 3,2 parties du composé ainsi obtenu par chauffage dans un mélange de 30 parties d'acide acétique glacial et de 20 parties d'anhydride acétique avec réfrigération à reflux. En l'espace de quinze minutes on introduit alors tout en agitant 10 parties de poudre de fer. On maintient ensuite le mélange pendant une heure avec réfrigération à reflux et agitation à la température d'ébullition et on filtre ensuite à chaud. On épouse à l'ébullition le résidu de filtration avec 10 parties d'acide acétique glacial, on filtre à chaud et on lave avec 10 parties d'acide acétique glacial chaud. On réunit les filtrats et on les dilue avec 150 parties d'eau. Après une heure on filtre avec succion le précipité déposé, on le lave avec de l'eau et on le séche à 80 °C sous vide. On obtient 2,85 parties de 2-(5'-méthyl-benzoxazolyl - (2')) - 5 - (4' - acétaminophényle)-furane, point de fusion 255-256,5 °C (à partir d'un mélange alcool-diméthylformamide).

Exemple 12. — On traite des fibres de polyester de la manière indiquée à l'exemple 5, mais en utilisant toutefois comme agent éclaircissant, au lieu des composés de benzoxazol de formule I qui y sont cités, un des composés suivants :

a. 2 - (1' - méthyl - benzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - carbométhoxyphényle)-furane, point de fusion 198,5-201,5 °C.

b. 2 - (1',5' - diméthyl - benzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - méthylsulfonyl - phényle) - furane, point de fusion 238-240 °C.

c. 2 - (5' - méthyl - benzoxazolyl - (2')) - 5 - (4' - méthylsulfonylphényle)-furane, point de fusion 224,5-225,5 °C;

d. 2 - (5' - méthyl - benzoxazolyl - (2')) - 5 - (4' -

carbométhoxyphényl)-furane, point de fusion 178-179 °C et

e. 2 - (5' - acétamino - benzoxazolyl - (2')) - 5 - (3',4' - dichlorophényl)-furane, point de fusion 252-253 °C.

La préparation des composés *a* et *b* est décrite à l'exemple 9, et les modes de préparation pour le composé *c* sont indiqués aux exemples 3 et 11, le composé *d* est préparable à partir de 5-(4'-carbométhoxyphényl)-furane-2-aldehyde et de 1-amino-2-hydroxy-5-méthylbenzène par les méthodes qui sont illustrées à l'exemple 11 pour le composé *a* ou au dernier alinéa de l'exemple 5. Le composé *e* est préparé comme suit :

On dissout 24,1 parties de 5-(3',4'-dichlorophényl)-furane-2-aldehyde, point de fusion 136-137 °C, par chauffage et réfrigération à reflux dans 80 parties de tétrahydrofurane. Tout en agitant on ajoute une solution de 15,4 parties de 1-amino-2-hydroxy-5-nitrobenzène dans 60 parties de tétrahydrofurane chaud et on maintient ensuite le mélange pendant quinze minutes sous agitation à la température d'ébullition. Puis on évapore le solvant; on chauffe le résidu avec 100 parties d'éthanol à l'ébullition à reflux pendant cinq minutes, ensuite on refroidit la suspension. On filtre le produit cristallin formé, on le lave avec du méthanol et on le séche sous vide à 80 °C. Des 32,4 parties ainsi obtenues d'azométhine (point de fusion : 233-235 °C) on agite 30 parties avec 35 parties de tétracétate de plomb dans 140 parties d'acide acétique glacial pendant quinze minutes, et ainsi le mélange s'échauffe. Après refroidissement on filtre le produit de réaction cristallin, on le lave avec du méthanol froid et on le séche à 80 °C sous vide. On obtient 28 parties de 2-(5-nitro-benzoxazolyl - (2')) - 5 - (3',4' - dichlorophényl)-furane, point de fusion 226-228 °C. On chauffe à l'ébullition à reflux 25 parties de ce composé avec 20 parties de chlorure d'ammonium et 40 parties de poudre de zinc dans un mélange de 450 parties d'éthanol et de 50 parties d'eau pendant trois heures. Puis on filtre à chaud le mélange de réaction, on extrait à l'ébullition le résidu avec 100 parties de diméthylformamide et on filtre également. On réunit les filtrats puis tout en agitant on ajoute 1 000 parties d'eau. On filtre le précipité formé, on le lave à l'eau et on le séche sous vide à 80 °C. Le produit cristallin obtenu, point de fusion 305-309 °C, est ensuite agité pendant quinze minutes avec 90 parties d'anhydride acétique, en refroidissant le récipient de réaction avec de l'eau froide dès que le mélange s'échauffe. Ensuite on ajoute tout en agitant et en refroidissant 120 parties de méthanol. On filtre le précipité cristallin, on le lave avec du méthanol et on le séche à 80 °C sous vide. On obtient 22 parties de 2-(5'-acétamino-benzoxazolyl - (2')) - 5 - (3',4' - dichlorophényl) - furane, point de fusion 252-253 °C (à partir d'alcool).

Exemple 13. — On remue des fibres d'acétate de cellulose pour un rapport de bain de 1: 30 à environ 70 °C pendant trente minutes dans un bain aqueux qui contient par litre 1 g d'un paraffine-sulfonate tensioactif commercial et 0,06 g du 2-(1'-méthyl-benzimidazolyl-(2')) - 5 - (4' - carbethoxyphényl)-furane mentionné à l'exemple 9 ou de 2-(1',5'-diméthyl-benzimidazolyl-(2')) - 5 - (3',4' - dichlorophényl)-furane comme agent éclaircissant. Ensuite on rince et on séche les fibres. Elles présentent alors un excellent éclaircissement.

En lieu d'un des composés de benzimidazol précités on peut employer comme agent éclaircissant également du 2-(1'-méthyl-benzimidazolyl-(2')) - 5 - (4' - acétaminophényl)-furane, point de fusion 233-235 °C, qui est préparé de la manière suivante :

On chauffe à l'ébullition à reflux 44 parties de 5-(4' - nitrophényl) - furane - 2 - aldéhyde, point de fusion 207-208 °C, avec 25 parties de 1 - amino-2-méthylaminobenzène dans 160 parties d'alcool pendant cinq minutes. On refroidit ensuite le mélange de réaction; on filtre le cristallisat précipité, on le lave avec du méthanol froid et on le séche sous vide. Des 57 parties ainsi obtenues d'azométhine, point de fusion 226-228 °C, on agite 40 parties avec 55 parties de tétracétate de plomb dans 180 parties d'acide acétique glacial pendant quinze minutes, le mélange de ce fait s'échauffant un peu. Après refroidissement on filtre le produit de réaction cristallisé, on le lave avec du méthanol froid et on le séche à 80 °C sous vide. On obtient 33 parties de 2 - (1' - méthyl - benzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - nitrophényl)-furane, point de fusion 249-251 °C. En lieu de tétracétate de plomb et d'acide acétique glacial on peut aussi employer comme agent oxydant 140 parties de nitrobenzène bouillant de la manière indiquée à l'exemple 9. On chauffe ensuite à l'ébullition à reflux 26 parties du composé ainsi obtenu avec 20 parties de chlorure d'ammonium et 40 parties de poudre de zinc dans un mélange de 450 parties d'alcool et de 50 parties d'eau pendant trois heures. Puis on filtre à chaud le mélange de réaction et on lave le résidu de filtration avec 150 parties d'alcool chaud. On réunit les filtrats et on y ajoute tout en agitant 600 parties d'eau. On filtre le précipité cristallin obtenu, on le lave à l'eau et on le séche à 80 °C sous vide. Des 25 parties ainsi obtenues de 2-(1'-méthyl-benzimidazolyl-(2'))-5-(4'-aminophényl)-furane, point de fusion 187-189 °C, on dissout 13 parties dans 50 parties d'anhydride acétique. On refroidit ensuite la solution et on filtre le précipité formé, lequel est lavé avec un peu de méthanol froid et séché à 80 °C sous vide. On obtient 8 parties de 2-(1'-méthyl-benzimidazolyl-(2')) - (4' - acétaminophényl) - furane, point de fusion 233-235 °C (à partir d'alcool).

Exemple 14. — On remue des fibres d'acétate de cellulose pour un rapport de bain de 1 : 30 à environ

80 °C pendant vingt-cinq minutes dans un bain aqueux qui contient par litre 0,06 g de méthosulfate de 5-(4'-chlorophénol) - furane - 2 - (1',3' - diméthyl-benzimidazolium-(2')) comme agent éclaircissant. On rince et on séche ensuite les fibres d'acétate de cellulose. Elles présentent alors un excellent éclaircissement.

L'agent éclaircissant est obtenu comme suit :

On convertit 22,5 parties d'acide 5-(4'-chlorophénol)-furanc-2-carboxylique de la manière expliquée à l'exemple 4 avec 12,2 parties de 1-amino-2-méthylamino-benzène et 0,5 partie d'acide borique dans un courant d'azote en 2-(1'-méthyl-benzimidazolyl - (2')) - 5 - (4' - chlorophénol) - furane, obtenant ainsi 20,5 parties fondant à 203-206 °C. On quaternise ensuite 10 parties de ce composé dans 100 parties de dioxane bouillant avec 4,5 parties de sulfate de diméthyle de la manière également expliquée à l'exemple 4. On obtient 13 parties de l'agent éclaircissant précité, point de fusion 186-192 °C.

Au lieu du composé de benzimidazol utilisé on peut aussi employer comme agent éclaircissant le méthosulfate de 5-(4'-carbéthoxyphénol)-furane-2-(1',3'-diméthyl-benzimidazolium-(2')) cité à l'exemple 10.

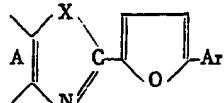
Exemple 15. — On malaxe en une pâte 65 parties d'une poudre de chlorure de polyvinyle préparée par polymérisation en émulsion, 35 parties d'un phthalate de dioctyle du commerce comme plastifiant, 2 parties d'un dilaurate d'étain commercial comme stabilisant et 0,1 partie du 2-(1'-méthyl-benzimidazolyl-(2')) - 5 - (4' - carbométhoxyphénol)-furane cité à l'exemple 9 ou de 2-(1',5'-diméthyl-benzimidazolyl-(2')) - 5 - (4' - méthylsulfonylphénol) - furane, puis on la tire sur une calandre à trois cylindres à 160-170 °C en une feuille. La feuille est alors éclaircie.

Exemple 16. — On introduit des fibres de triacétate de cellulose pour un rapport de bain aqueux de 1 : 30 dans un bain qui contient par litre 1 g d'un paraffine-sulfonate tensioactif du commerce et 0,1 g du 2-(5'-méthyl-benzoxazolyl-(2'))-5-(4'-méthylsulfonylphénol)-furane cité à l'exemple 11 comme agent éclaircissant. On chauffe le bain à 90-95 °C et

on reste durant quarante minutes à cette température. Puis on rince et on séche les fibres; elles sont alors éclaircies.

RÉSUMÉ

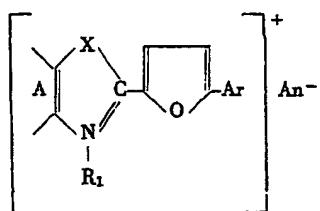
L'invention a pour objet l'utilisation de composés fluorescents pratiquement incolores de formule :



dans laquelle A représente les membres restants d'un système nucléaire aromatique condensé de la manière indiquée avec le noyau hétérocyclique et X de l'oxygène ou le groupe R dans lequel R représente

— R —

sente de l'hydrogène ou un groupe alcoyle, alcényle, cycloalcoyle ou aralcoyle éventuellement substitué, tandis que Ar représente un reste aromatique, ainsi que de produits de quaternation de ces composés, qui répondent à la formule :



dans laquelle A, X et Ar possèdent la signification donnée ci-dessus, tandis que R1 représente un reste alcoyle, alcényle, cycloalcoyle ou aralcoyle éventuellement substitué et An- représente un anion, en tant qu'agents éclaircissants optiques.

Société dite : FARBFENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD, G. HOUSSARD,
J.-F. BOISSEL & M. DE HAAS

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.